سنتز ترکیب بین‌فلزی نانوبلورین Al_3Zr با آلیاژسازی مکانیکی و عملیّات‌حرارتی*

اسماعیل پورخورشید[۱] محمدحسین عنایتی[۲] فتح الله کریم زاده[۳] محمدحسین پایدار[٤]

چکیده

با توجه به پیشرفت‌های اخیر در صنایع امروزی مانند خودروسازی و هوافضا، نیاز به موادی که خواص مناسب مکانیکی خود را تا دماهای بالا حفظ می‌کنند، ضروری به‌نظر می‌رسد. توسعه‌ی روزافزون ترکیب‌های بین‌فلزی و کاربرد بیش از پیش این دسته از مواد، دلیلی برای این ادّعا است. در این میان، ترکیب بین‌فلزی تری‌آلومیناید زیرکونیم به‌دلیل پایداری حرارتی، نسبت بالای استحکام به وزن، بسیار مورد توجه محقّقان بوده است. در این تحقیق، امکان تولید Al_3Zr به‌روش آلیاژسازی مکانیکی بررسی شد. نتایج نشان دادند که ترکیب بین‌فلزی Al_3Zr با انجام آلیاژسازی مکانیکی حتی به‌مدّت زمان ۵۰ ساعت نیز تشکیل نمی‌شود، امّا با انجام عملیّات آسیاکاری به‌مدّت ۱۰ ساعت و سپس، عملیّات حرارتی در دمای ٦۰۰ °C به‌مدّت یک‌ساعت، ترکیب Al_3Zr تولید شد. با استفاده از رابطه‌ی ویلیام‌سون- هال، اندازه‌ی دانه‌های ترکیب Al_3Zr برابر با ۳۲ نانومتر محاسبه شد. این اندازه‌ی دانه تطابق خوبی با مشاهدات میکروسکُپ الکترونی عبوری داشت.

واژه‌های کلیدی آلیاژسازی مکانیکی، ترکیب بین‌فلزی، Al_3Zr، عملیّات حرارتی.

Synthesis of Nanocrystalline Al_3Zr Intermetallic Compound by Mechanical Alloying and Heat Treatment

E. Pourkhorshid M.H. Enayati F. Karimzadeh M.H. Paydar

Abstract

According to the recent technological developments in modern industries such as automotive and aerospace industries, the use of materials which can retain their mechanical properties at elevated temperatures is essential. Considerable developments which have been made on intermetallic compounds and their applications show that such industries need to use these materials. Nowadays, Zirconium tri-Aluminide intermetallic has attracted much attention due to its good thermal stability and high specific strength. In this study, Al_3Zr compound was produced by mechanical alloying. The results showed that no new phase is produced in the powder mixtures after 50 hours of mechanical alloying. After heat treating the mechanically alloyed powder at 600 ºC for 1 hour, the Al_3Zr compound was formed. The grain size of the Al_3Zr compound was measured to be 32 nm.

Key Word Mechanical alloying, Intermetallic compounds, Al_3Zr, Heat treatment.

---

*نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۹/٦ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۵/۲۲ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده مسئول، دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.

(۲) استاد دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.

(۳) دانشیار دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.

(٤) استاد بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز.

مقدمه

در دهه‌های اخیر، تحقیقات و تلاش‌های زیادی برای توسعه‌ی مواد پیشرفته به‌خصوص آلیاژهای مورد استفاده در سازه‌های هواپیما، خودرو، بدنه‌ی موشک و مانند آن، صورت گرفته است. به‌دلیل قرارگیری آلیاژ در محدوده‌های دمایی بالا در برخی از این کاربردها، مشخصّاتی نظیر حفظ استحکام بسیار مورد توجه بوده است. با این‌حال، در کنار این مشخصّات، آنچه بیش از همه مورد توجه بوده است، رسیدن به نسبت بالای استحکام به وزن می‌باشد. تاکنون تلاش‌های فراوانی برای طرّاحی و تولید مواد پیشرفته با قابلیّت کاربرد در دمای محیط و دماهای بالا شده است. این تلاش‌ها با هدف افزایش نسبت استحکام به وزن، گسترش فراوانی یافته‌اند. از جمله‌ی این مواد، می‌توان به سرامیک‌های پیشرفته و ترکیب‌های بین‌فلزی اشاره کرد. ترکیب‌های بین‌فلزی، مواد مهندسی نسبتاً جدیدی هستند که خواص ویژه و منحصر به‌فردی از جمله قابلیّت کارکرد در دمای بالا، خواص مکانیکی مناسب، نسبت بالای استحکام به وزن و مقاومت به سایش مطلوب، دارند [1]. در بین ترکیب‌های بین‌فلزی، آلومینایدها جزو دسته موادی هستند که به‌دلیل خواص مطلوبی مانند چگالی بسیار کم، استحکام ویژه‌ی عالی و مقاومت به خوردگی بالا، بسیار مورد توجه محقّقان قرار گرفته‌اند [2]. در این میان، تری آلومیناید زیرکونیوم (Al_3Zr) به‌دلیل خواص کم‌نظیری که دارد، بیش‌تر استفاده شده است. این ترکیب با خواصی نظیر نقطه‌ی ذوب بسیار بالا، چگالی پایین، مقاومت به خوردگی بسیار زیاد و پایداری حرارتی فوق‌العاده، دارای کاربردهای بسیار متنوعی در زمینه‌های مختلف می‌باشد [3]. از جمله عیب‌های این دسته از مواد، می‌توان به شکنندگی آن‌ها اشاره کرد. بنابراین، بسیاری از تحقیقات در زمینه‌ی بهبود این عیب متمرکز شده‌اند [4].

تولید مواد فوق‌الذکر در ابعاد نانو، یکی از مهم‌ترین کارهایی است که انجام می‌شود [5]. مواد نانوساختار نسبت به مواد معمولی، خواص منحصر به فردی دارند و این خواص به ابعاد ساختار درونی آن‌ها وابسته است. از آنجا که در مواد نانوساختار کسر بالایی از اتم‌ها در نواحی فصل مشترک قرار دارند، پیش‌بینی می‌شود که خواص آن‌ها تا حد زیادی به فصل مشترک وابسته باشد. از طرف دیگر، در فضاهای نانومتری سازوکارهای متعارف مرتبط با خواص فیزیکی و مکانیکی مواد فعّال نیستند و به همین دلیل، رفتار آن‌ها اساساً دچار تغییر می‌شود [٦]. برای تولید مواد نانوساختار، روش‌های بسیار متفاوتی ارائه شده‌اند. از جمله‌ی آن‌ها می‌توان به روش‌های شیمیایی [7]، فیزیکی [8]، و مکانیکی اشاره کرد.

از آنجا که آلیاژسازی مکانیکی فرایندی بسیار ساده، کاربردی، بدون احتیاج به انجام دستورالعمل‌های گسترده می‌باشد، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. تولید گستره‌ی بزرگی از مواد از جمله محلول‌های جامد، فازهای بلورین بین‌فلزی، نانوبلورها و فازهای بی‌شکل، از قابلیّت‌های این روش می‌باشد. از آنجا که این روش توانایی تولید آلیاژهای جدید با سنتز در حالت جامد و بدون نیاز به تبعیّت از محدودیت‌های نمودارهای فازی تعادلی را داراست، بسیار مورد استفاده قرار گرفته است [9,10]. افزون بر این، انجام فرایند تولید ترکیب‌های بین‌فلزی در حالت جامد در مقایسه با روش‌های متداول مانند ریخته‌گری، مزیت‌های بسیار زیادی دارد. از جمله مزیت‌های این روش، می‌توان به جلوگیری از تبخیر شدن و از دست رفتن عناصر با نقطه‌ی ذوب پایین مانند آلومینیم به‌دلیل فشار بخار بالا، عدم وجود مشکلات ناشی از تفاوت در چگالی و نقطه‌ی ذوب دو عنصر حین ریخته‌گری و جلوگیری از اکسایش عناصر فعّال، اشاره کرد. رسیدن به این شرایط در ریخته‌گری، به تجهیزات فراوانی نیاز دارد [11]. هدف از انجام پژوهش حاضر، تولید ترکیب تری آلومیناید زیرکونیم به‌صورت نانوبلورین با استفاده از روش آلیاژسازی مکانیکی بوده است.

مواد و روش انجام پژوهش

در ایـن پـژوهش، از پـودر فلـزات آلـومینیم و زیرکونیم به‌منظور تولید ترکیب بین‌فلزی نانوساختار Al_3Zr استفاده شد. مشخصّات مـواد اوّلیـه، در جـدول (۱) ارائه شده است. از آنجا که در مرحله‌ی آلیاژسـازی مکانیکی پودرهای فلزی، به‌خصوص پودرهای فلـزات نرم مانند آلومینیم، مـواد بـه سـطح گلولـه‌هـا و سـطح درونی محفظه می‌چسبند، از اسید اسـتئاریک بـه‌عنـوان عامل کنترل فرایند برای رفع این عیـب و جلـوگیری از اتلاف انرژی و پودر، استفاده شد. این ماده با ایجاد یک لایه روی سطح ذرات پودر، از بـه‌هـم چسـبیدن آن‌هـا جلوگیری می‌کند. در این پژوهش، از یک درصد وزنی اسید استئاریک در تمامی مراحل آلیاژسـازی مکـانیکی استفاده شد. فرایند آلیاژسازی مکانیکی در یک آسـیای گلوله‌ای سیاره‌ای انجام شد. محفظه‌های آسـیاکـاری و گلوله‌ها از جنس فولاد پُرکروم انتخاب شدند. پنج عدد گلوله در آسیاکاری بـه‌کـار رفـت. بـرای جلـوگیری از اکسایش پودرها حین آلیاژسـازی مکـانیکی در تمـامی مراحل آلیاژسازی، از گاز آرگون خالص به‌عنـوان گـاز محافظ استفاده شد. جزئیات دستگاه و شـرایط فراینـد، در جدول (۲) آورده شده است. به‌منظور انجام عملیّات حرارتی، از یک کوره‌ی لوله‌ای شـکل بـا گـاز آرگـون استفاده شـد. بـرای ایـن‌منظـور، پودرهـا درون لولـه‌ی فولادی قرار داده شد و پس از درزبندی لبه‌ها و بـه‌دمـا رساندن کوره، پودرها به‌مدّت یک سـاعت درون کـوره قرار گرفت. بـه‌منظـور بررسـی تحـولات فـازی حـین آلیاژسـازی مکـانیکی و عملیّـات حرارتـی و تعیـین اندازه‌ی دانه‌ها، از آزمون پراش پرتوی ایکـس اسـتفاده شد. آزمون پرتوی ایکس با استفاده از دستگاه فیلیـپس با پرتویی با طول موج ۱/۵٤۰۵ آنگستروم انجام گرفت. شناسایی فازهای موجـود در هـر نمونـه بـا اسـتفاده از نرم‌افزار اِکسپرت انجام شـد. رفتـار حرارتـی نمونـه‌ی آسیاکاری شـده بـه‌وسـیله‌ی دسـتگاه تحلیـل حرارتـی (DSC) مدل سِتارام بررسـی شـد. بـه‌منظـور بررسـی ریزساختار نمونه‌ها، از میکروسکُپ الکترونـی روبشـی مدل Philips-XL30 و میکروسکُپ الکترونـی عبـوری استفاده شد. برای محاسبه‌ی اندازه‌ی دانه‌ها، از رابطـه‌ی ویلیام‌سون- هال اسـتفاده شـد. بـا اسـتفاده از رابطـه‌ی ویلیام‌سون- هال (رابطه‌ی ۱) و الگـوی پـراش پرتـوی ایکس، اندازه‌ی دانه و کرنش در ذرات پودر آسـیاکاری شده به‌دست آمد:

$$\beta \cos\theta = \frac{k\lambda}{d} + 2A\varepsilon \sin\theta \qquad (۱)$$

در این رابطه، β پهنای پیک در نیمه‌ی ارتفـای آن بر حسب رادیان، θ زاویـه‌ی پـراش، k مقـدار ثابـت و برابـر بـا ۰/۹ ، λ طـول مـوج بـه‌کـار رفتـه در آزمـون (۱/۵٤۰٦ آنگستروم)، ε کرنش کـش‌سـان میـانگین، A ضریبی که به نحـوه‌ی توزیـع تغییـر شـکل کـش‌سـان بستگی دارد (برابر با یک برای نابجایی‌ها) و d اندازه‌ی متوسط دانه‌ها می‌باشند. اگر تغییرات $\beta\cos\theta$ بر حسـب $\sin\theta$ رسم شود، خطی به‌دسـت مـی‌آیـد کـه شـیب آن کرنش میانگین شبکه خواهد بود و عرض از مبـداء آن اندازه‌ی متوسط دانه‌ها را نشان می‌دهد. برای محاسبه‌ی اندازه‌ی ذرات پودر در مراحل مختلف آزمـون، از نـرم افزار ImageJ استفاده شد.

جدول ۱ مشخصّات پودرهای آلومینیم و زیرکونیم مورد استفاده در این تحقیق

نوع پودر	آلومییوم	زیرکونیم
درصد خلوص	۹۹/۵	۹۹/۷
مُرفولوژی	نامنظم	زاویه‌دار
اندازه‌ی ذرات (میکرون)	٦۰-۱۰۰	۲۰-۱۰۰
محل تهیّه	متالورژی پودر خراسان	زیرکونیم اصفهان

جدول ۲ جزئیات دستگاه و شرایط آلیاژسازی مکانیکی

سرعت حرکت دستگاه (دور در دقیقه)	۵۰۰
قطر محفظه (میلی‌متر)	۹۰
جنس محفظه و جنس گلوله	فولاد کروم‌دار سخت شده
حجم محفظه (میلی‌متر)	۱۲۰
تعداد گلوله‌ها	۵
قطر گلوله‌ها (میلی‌متر)	۲۰
نسبت گلوله به پودر	۱۰:۱
جرم پودر (گرم)	۱۶
محیط	آرگون

نتایج و بحث

آلیاژسازی مکانیکی

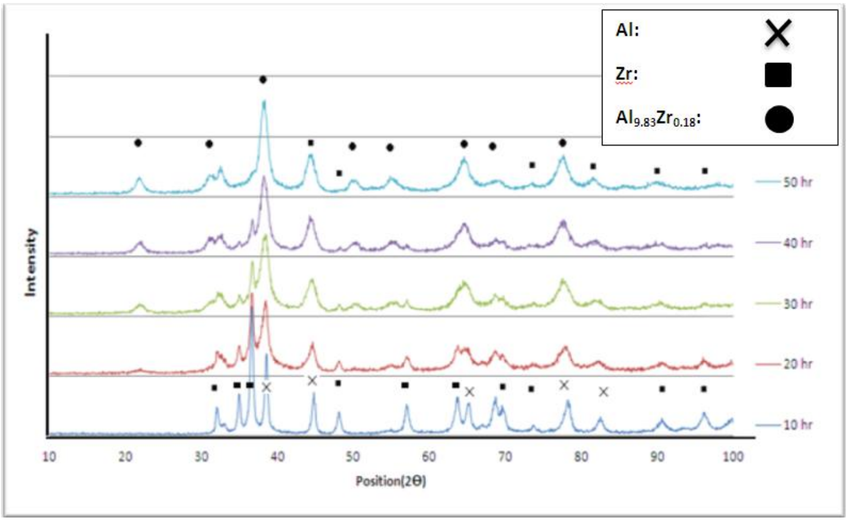
در مرحله‌ی اول، به‌منظور تولید ترکیب بین‌فلزی Al_3Zr، پودرهای آلومینیم و زیرکونیم خالص با نسبت اتمی معادل $Al_{75}Zr_{25}$ مخلوط شدند و به‌مدّت زمان ۵۰ ساعت تحت آلیاژسازی مکانیکی قرار گرفتند. آزمون پراش پرتوی ایکس پس از زمان‌های مختلف آلیاژسازی مکانیکی، انجام شد.

شکل (۱)، الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به مخلوط پودر با نسبت اتمی $Al_{75}Zr_{25}$ را در زمان‌های مختلف آلیاژسازی مکانیکی نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، برای مخلوط پودری که ۱۰ ساعت تحت آلیاژسازی مکانیکی قرار گرفته است، تنها پیک‌های مربوط به زیرکونیم و آلومینیم خالص مشاهده می‌شوند. با افزایش زمان آلیاژسازی، شدّت پیک‌های مربوط به آلومینیم خالص به‌تدریج و تا زمان ۵۰ ساعت کاهش می‌یابد و پس از زمان ۵۰ ساعت، همه‌ی این پیک‌ها محو شده‌اند. از طرف دیگر، پیک‌های مربوط به زیرکونیم خالص تا ۵۰ ساعت باقی مانده‌اند و تنها با افزایش زمان آلیاژسازی مکانیکی، پهن‌تر شده‌اند. علّت این پدیده می‌تواند کاهش اندازه‌ی دانه‌ها و افزایش عیب‌های شبکه مانند نابجایی‌ها، جاهای خالی و به‌طور کلّی، افزایش کرنش درونی باشد که حین آلیاژسازی مکانیکی رخ می‌دهند. به‌طور کلّی، عیب‌های ایجاد شده در مرحله‌ی آلیاژسازی مکانیکی باعث تولید کرنش الاستیک در شبکه می‌شوند. بنابراین، فاصله‌ی صفحه‌های بلوری در نقاط مختلف به‌میزان‌های متفاوت تغییر می‌کند و به‌دنبال آن، در آزمون پراش پرتوی ایکس، پهن‌شدگی پیک‌ها اتفاق می‌افتد [9,10].

افزون بر این، چگالی نابجایی‌ها حین آلیاژسازی مکانیکی افزایش می‌یابد. به‌منظور کاهش انرژی آزاد، این نابجایی‌ها به‌صورت مرزهای فرعی آرایش می‌یابند و یک ساختار سلولی تشکیل می‌دهند. با افزایش زمان آلیاژسازی مکانیکی و تولید نابجایی‌های بیش‌تر، به‌تدریج مرزهای فرعی بیش‌تر می‌شوند و به مرزهایی با زاویه‌ی زیاد تبدیل می‌شوند [9,10]. ذکر این نکته ضروری است که هم‌زمان با تولید نابجایی‌ها و عیب‌های شبکه، به‌دلیل افزایش دمای موضعی در نمونه ناشی از برخوردها، بازیابی و حذف عیب‌ها نیز رخ می‌دهد. در مراحل اوّلیه‌ی آلیاژسازی مکانیکی، نرخ تولید عیب‌ها بسیار بیش‌تر از حذف آن‌ها می‌باشد، امّا با گذشت زمان، سرعت تولید عیب‌ها کاهش و در مقابل، سرعت حذف آن‌ها افزایش می‌یابد. پس از آلیاژسازی مکانیکی به‌مدّت ۲۰ ساعت، ترکیب بین‌فلزی جدید تشکیل می‌شود. در واقع، تشکیل $Al_{9.83}Zr_{0.18}$ که یک ترکیب بین‌فلزی شبه‌پایدار است، ناشی از حل شدن بسیار اندک زیرکونیم در شبکه‌ی آلومینیم می‌باشد. این ترکیب تا ۵۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی ثابت باقی می‌ماند و در این مدّت، ترکیب مورد نظر (Al_3Zr) تولید نمی‌شود.

پیش‌بینی می‌شود که ترکیب $Al_{9.83}Zr_{0.18}$ یک

ترکیب بین‌فلزی شبه‌پایدار در راستای تولید تری‌آلومیناید زیرکونیم باشد و تولید آن، تشکیل تری‌آلومیناید زیرکونیم را به‌تعویق می‌اندازد [12]. افزون بر این، نرخ نفوذ زیرکونیم در زمینه‌ی آلومینیم (جدول (۳)) بسیار کم است. بنابراین، نفوذ بیش‌تر زیرکونیم در آلومینیم به‌کندی صورت می‌گیرد و تولید Al_3Zr به‌تعویق می‌افتد [13]. پیش از این، تشکیل فازهای شبه‌پایدار در مسیر تولید تری آلومینایدهای عناصر واسطه با فرایند آلیاژسازی مکانیکی گزارش شده است. یانگ و همکاران [14]، تولید تری‌آلومیناید نایوبیم را مطالعه و مشاهده کرده‌اند که در مراحل اولّیه‌ی آلیاژسازی مکانیکی، ترکیب شبه‌پایدار Al_2Nb تولید می‌شود و این ترکیب تا زمان‌های طولانی آسیاکاری ثابت باقی می‌ماند. افزون بر این، آن و همکاران فازهای تولید شده حین آلیاژسازی مکانیکی مخلوط پودری آلومینیم به‌همراه ۱۰ درصد نایوبیم را شناسایی و گزارش کرده‌اند که در مراحل ابتدایی انجام آلیاژسازی مکانیکی، یک ترکیب شبه‌پایدار تولید می‌شود که تولید محصول نهایی را به‌تأخیر می‌اندازد. آن‌ها مدعی شده‌اند که برای جلوگیری از تولید این ترکیب شبه‌پایدار ناخواسته در مراحل اولّیه‌ی آلیاژسازی، انرژی بیش‌تری را می‌باید به مخلوط پودری وارد کرد [15]. بنابراین، پیش‌بینی می‌شود که برای تولید ترکیب Al_3Zr به زمان‌های بیش‌تر و یا افزایش انرژی دستگاه آسیاکاری نیاز است. از آنجا که استفاده از این دو روش چندان مقرون به صرفه نیست، روش‌های دیگری مورد نظر قرار گرفتند. راه دیگر، فعّال‌سازی مخلوط پودرها با آسیاکاری آن‌ها به‌مدّت زمان کافی و سپس، انجام عملیّات حرارتی پودرهای فعّال شده می‌باشد. به‌منظور تعیین دقیق دمای عملیّات حرارتی، از تحلیل حرارتی استفاده شد.



شکل ۱ الگوی پراش پرتوی ایکس از مخلوط پودری با نسبت اتمی $Al_{75}Zr_{25}$ در زمان‌های مختلف آلیاژسازی مکانیکی

جدول ۳ مقایسه‌ی سرعت نفوذ سیلیسیم و زیرکونیم در آلومینیم

عنصر	ضریب نفوذ در آلومینیم در دمای ۴۰۰ °C (m^2/s)
زیرکونیم	$1/2 \times 10^{-20}$
سیلیسیم	$7/22 \times 10^{-6}$

تحلیل حرارتی

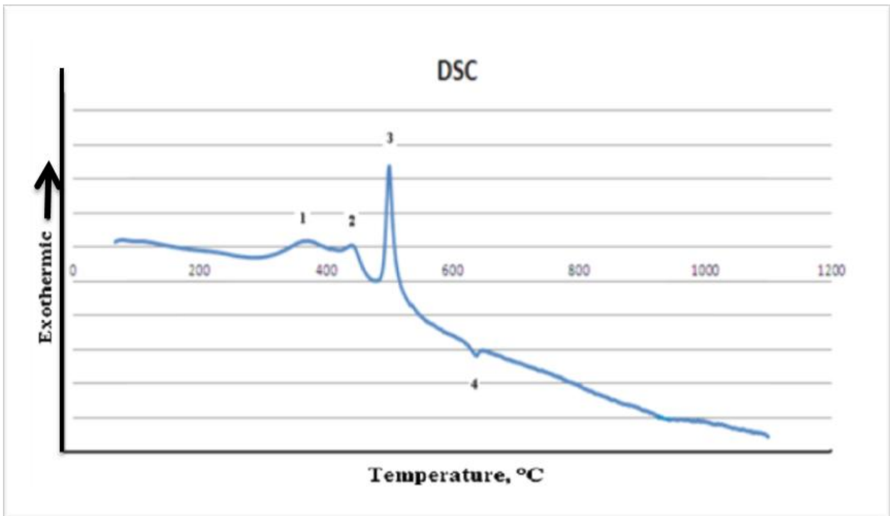
به‌منظور تعیین دقیق دمای تشکیل Al_3Zr، آزمون تحلیل حرارتی بر روی مخلوط پودری که به‌مدّت زمان ۱۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی شده و تا حدود زیادی به صورت همگن در آمده بود، انجام شد. این آزمون از دمای اتاق تا دمای ۱۲۰۰ °C و با نرخ گرمایش ۱۰ °C بر دقیقه انجام شد. در نمودار حاصل از آزمون تحلیل حرارتی (شکل (۲))، چهار پیک مشاهده می‌شود که سه پیک اوّلیه گرمازا هستند و چهارمین پیک گرماگیر است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیک چهارم که گرماگیر است، در دمای ٦٥٠ °C پدیدار شده است. این پیک مربوط به پدیده‌ی ذوب آلومینیم موجود در ساختار است. از آنجا که حین گرم کردن ماده، سرعت گرمایش بر دمای واکنش‌ها مؤثر است و نیز، با انجام آسیاکاری دمای شروع واکنش‌ها به‌دلیل فعّال شدن پودرها کاهش می‌یابد، وجود این میزان انحراف در دمای ذوب آلومینیم منطقی به‌نظر می‌رسد. از آنجا که در مخلوط پودری که به‌مدّت زمان ۱۰ ساعت آسیا شده است، نسبت انرژی کرنشی ذخیره شده در شبکه به اندازه‌ی بلورک $\left(\frac{\varepsilon}{d}\right)$ بسیار بالاست، این نسبت با قرارگیری نمونه در دمای بالا کاهش می‌یابد. پدیده‌ی مرتبط با این رخ‌داد، به‌شکل یک پیک گرمازا در نمودار تحلیل حرارتی مشاهده می‌شود. برای مقایسه‌ی این نسبت با استفاده از رابطه‌ی ویلیامسون- هال، میزان کرنش و اندازه‌ی دانه‌ها قبل از تحلیل حرارتی و پس از آن به‌کمک الگوی پراش پرتوی ایکس محاسبه شد. این نسبت قبل از تحلیل حرارتی برابر با ۱۲٦۰۰۰ $\left(\frac{1}{m}\right)$ بود که پس از آن تا دمای ٦۰۰ °C، به ٤٨۰۰۰ $\left(\frac{1}{m}\right)$ رسید. بنابراین، می‌توان گفت که اوّلین پیک در نمودار تحلیل حرارتی ناشی از حذف کرنش‌های درونی و رشد دانه‌ها است. تطابق این پیک با دمای بازیابی آلومینیم کارسرد شده که در محدوده دمایی ۳۰۰ °C رخ می‌دهد، این موضوع را تأیید می‌کند.

مستعان و همکاران [11]، در نتایج آزمون تحلیل حرارتی مربوط به مخلوط پودری آسیاکاری شده‌ی آلومینیم و نایوبیم، حضور پیک گرمازا در دمای کم‌تر از ٤۰۰ °C را به آزاد شدن انرژی ذخیره شده در شبکه حین آلیاژسازی مکانیکی نسبت داده‌اند.

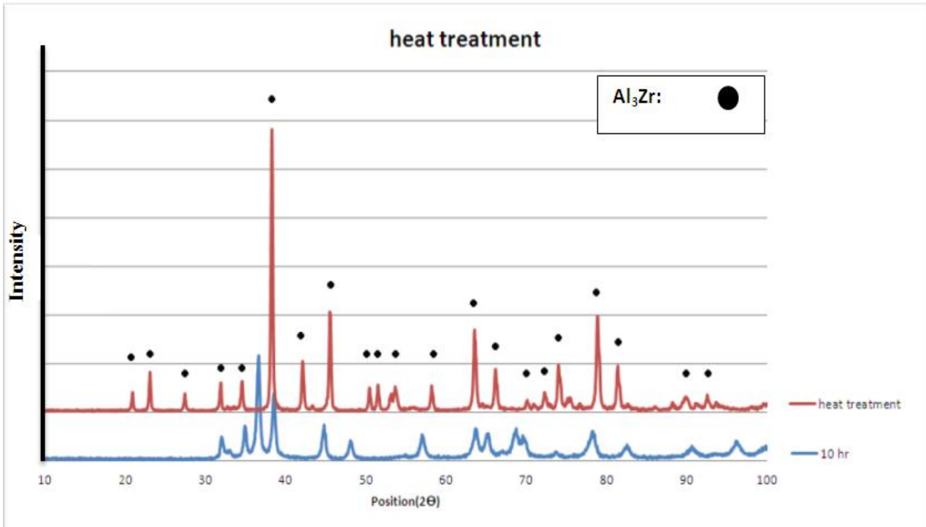
ترکیب تری‌آلومیناید زیرکونیم می‌تواند به دو شکل مجزا باشد، یکی مکعبی شبه‌پایدار و دیگری راست‌وجهی (تتراگونال) پایدار که تفاوت ناچیزی با ساختار مکعبی دارد. در مراحل جوانه‌زنی تری‌آلومیناید زیرکونیم از مخلوط پودری آلومینیم و زیرکونیم، ابتدا فاز شبه‌پایدار مکعبی با ساختار ($L1_2$) جوانه می‌زند و در ادامه، ساختار پایدار تری‌آلومیناید زیرکونیم از ساختار شبه‌پایدار آن جوانه می‌زند و رشد می‌کند. علّت این پدیده آن است که به‌دلیل ساختار مکعبی فاز شبه‌پایدار، فصل مشترک آن تطابق خوبی با زمینه‌ی آلومینیم دارد و این باعث کاهش انرژی جوانه‌زنی می- شود. در ادامه‌ی فرایندو با تشکیل ترکیب تری‌آلومیناید با ساختار راست‌وجهی، انرژی کاهش بیش‌تری می‌یابد. در حقیقت، به‌نظر می‌رسد که پیک دوّم در نمودار تحلیل حرارتی، مربوط به انرژی آزاد شده در اثر جوانه‌زنی تری‌آلومیناید شبه‌پایدار و پیک سوّم در این نمودار، مربوط به تشکیل تری‌آلومیناید زیرکونیم پایدار باشد. مستعان و همکاران [11]، در تحقیق خود، حضور پیک گرمازا در دمای ٤٥۰ °C را ناشی از تولید ترکیب نهایی تری‌آلومیناید نایوبیم و گرمای آزاد شده‌ی ناشی از آن گزارش کرده‌اند. افزون بر این، دَش و شوارز [16]، نیز در تحقیق خود، موارد مشابهی را طی تولید تری‌آلومیناید زیرکونیم با استفاده از هیدرید زیرکونیم و آلومینیم با آلیاژسازی مکانیکی گزارش کرده‌اند. جوانه‌زنی فاز شبه‌پایدار مکعبی از مواد اوّلیه و در ادامه، تولید فاز پایدار راست‌وجهی از فاز شبه‌پایدار حین آزمون تحلیل حرارتی، از نتایج این تحقیق بوده است. این محقّقان، اِنتالپی تشکیل تری‌آلومیناید

زیرکونیم راست‌وجهی را به‌میزان ۱٤ کیلوژول بر مول گزارش کرده‌اند.

در ادامه، برای ارزیابی صحّت نتایج به‌دست آمده، آزمون پراش پرتوی ایکس در مورد نمونه‌ای که تا دمای ٦۰۰ °C تحت گاز محافظ حرارت دیده بود، انجام شد. نتایج این آزمون در شکل (۳) ارائه شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، انجام این عملیّات حرارتی باعث تولید ترکیب تری‌آلومیناید زیرکونیم به‌صورت کامل شده است و اثری از ترکیب شبه‌پایدار $Al_{9.83}Zr_{0.18}$ دیده نمی‌شود. در واقع، آنچه که پس از پیک سوّم در شکل (۲) تولید شده است، ترکیب تری‌آلومیناید خالص می‌باشد.



شکل ۲ نتیجه‌ی آزمون تحلیل حرارتی از نمونه‌ی پودری با نسبت اتمی $Al_{75}Zr_{25}$ که به‌مدّت زمان ۱۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی شده است



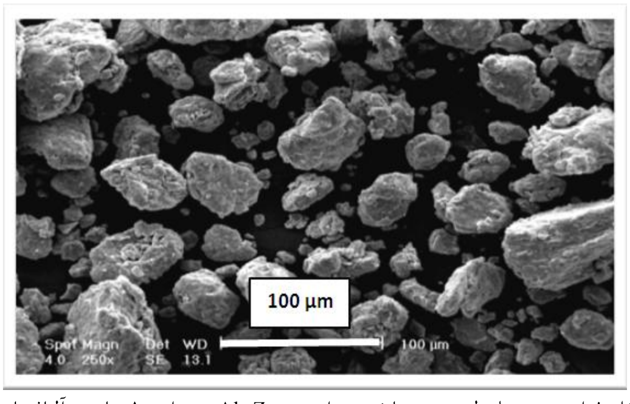
شکل ۳ الگوهای پراش پرتوی ایکس از نمونه‌ی ۱۰ ساعت آسیاکاری شده پس از عملیّات حرارتی به‌مدّت ۱ ساعت در دمای ٦۰۰ °C

تغییرات شکل ذرات پودر حین آلیاژسازی مکانیکی و عملیّات حرارتی

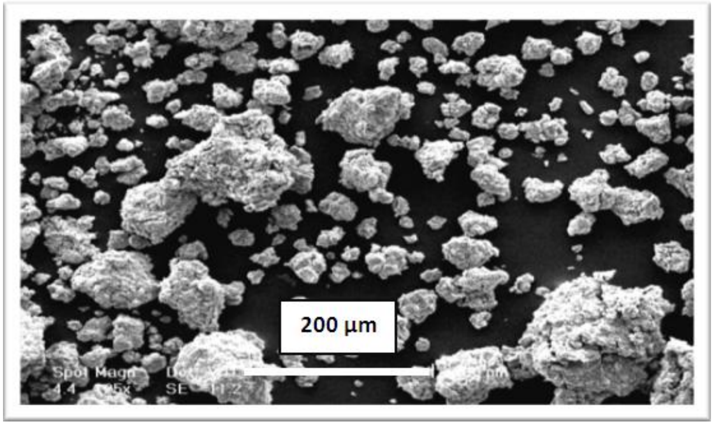
شکل (٤)، ذرات موجود در مخلوط پودر پس از ۱۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی را نشان می‌دهد. در اثر برخوردهای متوالی بین ذرات پودر و گلوله‌ها که حین آسیاکاری اتفاق می‌افتد، شکل ذرات پودر اوّلیه تغییر کرده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری، شکل ذرات مخلوط نهایی تقریباً کروی با اندازه‌ی ۵±۳۰ میکرون شده است. در شکل (۵)، شکل ذرات تری‌آلومینایید زیرکونیم پس از عملیّات حرارتی نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ذرات پودر خوشه‌ای شده‌اند و این به‌دلیل وقوع پدیده‌ی تف‌جوشی در دمای بالا رخ داده است. افزون بر این، توزیع اندازه‌ی ذرات بسیار غیریکنواخت است. اندازه‌ی ذرات در این‌حالت، در گستره‌ی ۳۹ تا ۸۹ به‌دست آمد. با توجه به شکل ذرات پودر در این‌حالت، پودر مورد استفاده باید برای کاربردهای عملی اصلاح شود. برای این‌منظور، پودر به‌دست آمده از عملیّات حرارتی به‌مدّت زمان ۱۰ ساعت در آسیای سیّاره‌ای قرار گرفت و آسیاکاری انجام شد. شکل (٦)، شکل ذرات ترکیب Al_3Zr را پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری را نشان می‌دهد. در این شکل، افزون بر این‌که اندازه‌ی ذرات ترکیب کوچک‌تر شده است (۲±۳ میکرون)، توزیع اندازه‌ی آن‌ها یکنواخت‌تر شده است و ذرات با شکلی یکنواخت‌تر و هم‌محور نمایان شده‌اند. در ادامه‌ی این پژوهش، اندازه‌ی بلورک‌های ترکیب نهایی تولید شده به‌روش مذکور، اندازه گیری شد.

اندازه‌گیری دانه‌ها در ترکیب Al_3Zr

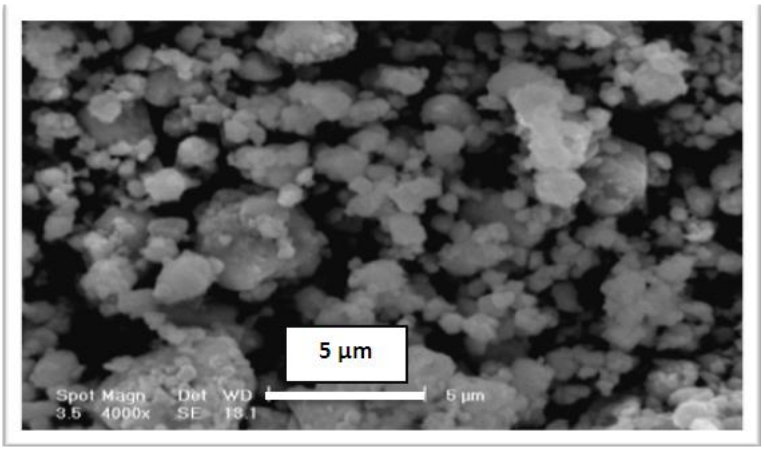
الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به پودر حاصل از عملیّات حرارتی و آسیاکاری مجدد، در شکل (۷) مشاهده می‌شود. با استفاده از این الگو و رابطه‌ی ویلیام‌سون- هال (رابطه‌ی (۱))، اندازه‌ی دانه‌های Al_3Zr در پودر تولیدی محاسبه شد. شکل (۸)، رابطه‌ی ویلیام‌سون- هال را بر اساس اطّلاعات به‌دست آمده از الگوی پراش پرتوی ایکس در شکل (۷)، نشان می‌دهد. بر این اساس، اندازه‌ی دانه‌ی نهایی این ترکیب برابر با ۳۲ نانومتر تخمین زده شد. به‌منظور ارزیابی دقّت تخمین‌زنی اندازه‌ی دانه، ساختار ذرات پودر به‌کمک میکروسکُپ الکترونی عبوری بررسی شد. شکل (۹)، تصویر میکروسکُپ الکترونی عبوری از محصول نهایی را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، اندازه‌ی دانه‌های موجود در ماده در گستره‌ی ۸±۳۵ نانومتر قرار دارد که با نتایج حاصل از رابطه‌ی ویلیام‌سون- هال هم‌خوانی بسیار خوبی دارد. افزون بر این، در این تصویر، حلقه‌های پیوسته‌ی موجود در پراش الکترونی نمونه‌ی نهایی ساختار نانوبلورین محصول نهایی را تأیید می‌کند.



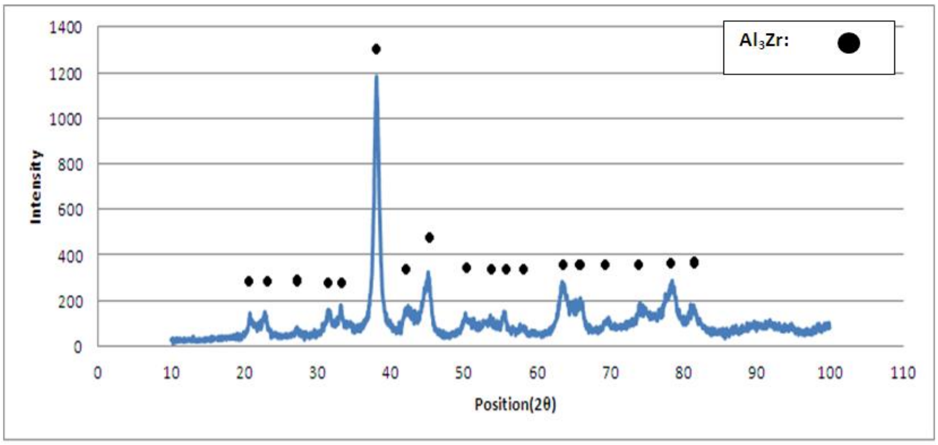
شکل ٤ شکل ذرات در مخلوط پودری با نسبت اتمی $Al_{75}Zr_{25}$ پس از ۱۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی



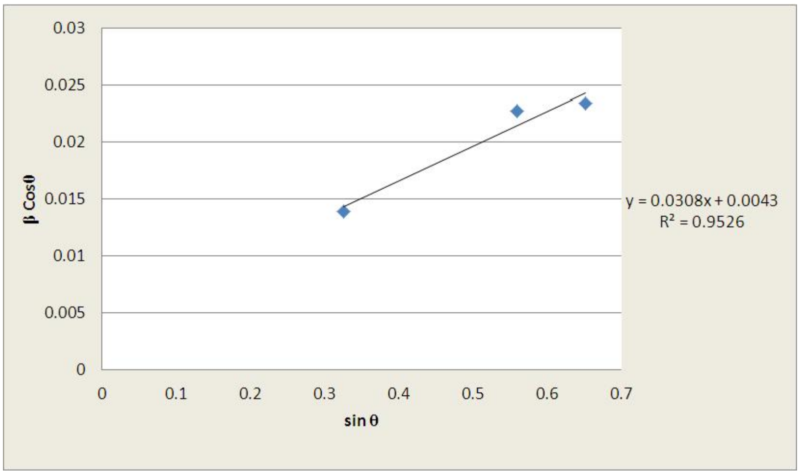
شکل ۵ شکل ذرات پودر Al_3Zr پس از عملیّات حرارتی
به‌مدّت زمان یک‌ساعت در دمای ٦۰۰ °C



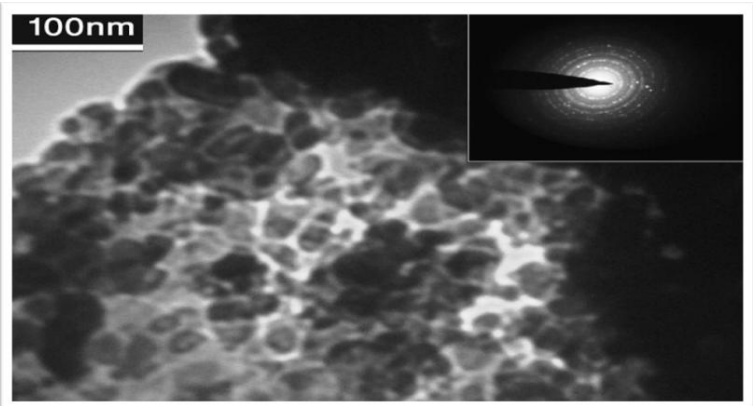
شکل ٦ شکل ذرات پودر Al_3Zr پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری مجدد



شکل ۷ الگوهای پراش پرتوی ایکس از Al_3Zr پس از عملیّات حرارتی در دمای ٦۰۰ °C به‌مدّت زمان یک‌ساعت و پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری مجدد



شکل ۸ رسم رابطه‌ی ویلیام‌سون- هال برای نمونه‌ی Al_3Zr پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری مجدد



شکل ۹ تصویر میکروسکُپ الکترونی عبوری از ذرات پودر Al_3Zr به‌همراه الگوی پراش الکترونی

نتیجه‌گیری

۱- ترکیب بین‌فلزی Al_3Zr با انجام آلیاژسازی مکانیکی تا ۵۰ ساعت تشکیل نشد و دلیل آن، تولید ترکیب شبه‌پایدار $Al_{9.83}Zr_{0.18}$ و سرعت نفوذ اندک زیرکونیم در آلومینیم عنوان شد.

۲- با انجام عملیّات آسیاکاری به‌مدّت زمان ۱۰ ساعت و سپس، عملیّات حرارتی در دمای ۶۰۰ °C به‌مدّت یک‌ساعت، ترکیب Al_3Zr تولید شد.

۳- با استفاده از رابطه‌ی ویلیام‌سون- هال، اندازه‌ی دانه‌ی ذرات پودر Al_3Zr پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری اوّلیه، عملیّات حرارتی به‌مدّت زمان یک‌ساعت در دمای ۶۰۰ °C و آسیاکاری نهایی به‌مدّت ۱۰ ساعت، برابر با ۳۲ نانومتر محاسبه شد. تطابق مناسبی بین نتیجه‌ی این اندازه‌گیری با مشاهدات میکروسکُپ الکترونی عبوری وجود داشت.

مراجع

1. Soboyejo., "Advanced structural materials. Properties, design optimization & applications", tailor & fancies group., (2007).

2. Das, S.K., "Intermetallic Compounds : Principles and Practice", Chichester., (1994).
3. Ferreira, S.C., Rocha, L.A., Ariza, E., Sequeira, P.D., Watanabe, Y., and Fernandes, J.C.S., "Corrosion behaviour of Al/Al3Ti and Al/Al3Zr functionally graded materials produced by centrifugal solid-particle method: Influence of the intermetallics volume fraction", *Corrosion Science*, Vol. 53, NO. 6 ,pp. 2058-2065, (2011).
4. Xu, G.H., Zhang, K.F., and Huang, Z.Q., "The synthesis and characterization of ultrafine grain NiAl intermetallic", *Advanced Powder Technology*, Vol. 23, NO. 3, pp. 366-371, (2012).
5. Koch, C.C., "Intermetallic matrix compositesprepared by mechanical alloying—a review", *Materials Science and Engineering*: A, Vol. 244, NO. 1, pp. 39-48, (1998).

۶. کریم زاده،ف.، "نانوموادخواص،تولیدوکاربرد, جهاددانشگاهی واحدصنعتی اصفهان"،(۱۳۸٤).

7. Zheng, G., Cui, X., Zhang, W., Tong, Z., and Li, F., "Preparation of nano-sized Al2O3–2SiO2 powder by sol–gel plus azeotropic distillation method", *Particuology*, Vol. 10, NO. 1, pp. 42-45, (2012).
8. Fox-Rabinovich, G.S., Yamamoto, K., Aguirre, M.H., Cahill, D.G., Veldhuis, S.C., Biksa, A., Dosbaeva ,G., and Shuster, L.S., "Multi-functional nano-multilayered AlTiN/Cu PVD coating for machining of Inconel 718 superalloy", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 204, NO. 15, pp. 2465-2471, (2010).
9. H, B., "Mechanically alloyed metals", *Materials Science and Technology,* Vol. 16, NO., pp. 1405-1411, (2000).
10. Suryanarayana, C., "Mechanical alloying and milling", *Progress in Materials Science*, Vol. 46, NO. 1–2, pp. 1-184, (2001).
11. Mostaan, H., Karimzadeh, F., and Abbasi, M.H., "Synthesis and formation mechanism of nanostructured NbAl3 intermetallic during mechanical alloying and a kinetic study on its formation", *Thermochimica Acta*, Vol. 529, NO. 0, pp. 36-44, (2012).
12. Jena A.K , C.M.C., "Phase transformations in materials", Englewood Cliffs., New Jersey., (1994).
13. Knipling,K.E., "Development of a Nano scale Precipitation-Strengthened Creep-Resistant Aluminum Alloy Containing Trialuminide Precipitates", *materials Science and engineering northwestern university*, (2006).
14. Yang, H.-U., and Lee, K-.M., "Effects of ma processing variables on the fabrication of nanocrystalline Al3Nb powders", *Metals and Materials*, Vol. 5, NO. 2, pp. 171-174, (1999).
15. Ahn, I.S., Kim, S.S., Park, M.W., and Lee, K.M., "Phase characteristics of mechanically alloyed Al-۱۰wt.%Nb alloy", *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 19, NO. 22, pp. 2015-2018, (2000).

16. Desch, P.B., Schwarz, R.B., and Nash, P., "Formation of metastable L12 phases in Al3Zr and Al-12.5%X-25%Zr (X ≡ Li, Cr, Fe, Ni, Cu)", *Journal of the Less Common Metals*, Vol. 168, NO. 1, pp. 69-80, (1991).